

10/511161

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
23. Oktober 2003 (23.10.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/087025 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07C 45/79,
C07F 9/141, B01J 8/20

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO,
RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/03867

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(22) Internationales Anmeldedatum:
14. April 2003 (14.04.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 16 638.2 15. April 2002 (15.04.2002) DE

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]**; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): **KLOPP, Ingo** [DE/DE]; Lindenweg 18, 67256 Weisenheim (DE). **BOGENSTÄTTER, Thomas** [DE/DE]; Nolzeruhe 8b, 67098 Bad Dürkheim (DE). **FRANKE, Dirk** [DE/DE]; Albrecht-Dürer-Strasse 21a, 67134 Birkenheide (DE).

(74) Anwalt: **RIEDL, Peter**; Reitstötter, Kinzebach & Partner (GbR), Sternwartstrasse 4, 81679 München (DE).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING ETHERS, ESTERS OR ACID ANHYDRIDES

WO 03/087025 A1 (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ETHERN, ESTERN ODER SÄUREANHYDRIDEN

(57) Abstract: Ethers, esters or acid anhydrides are advantageously obtained when a cake situated on a filtering element and consisting of a first reactant, which is selected among salts of organic or oxygen-containing inorganic acids or alcoholates, is flown through by a solution consisting of a second reactant, which is selected among inorganic or organic acid halides and alkyl halides, whereby the formed insoluble halide salt remains on the filtering element. This enables the halide salt to be easily separated in an essentially quantitative manner.

(57) Zusammenfassung: Ether, Ester oder Säureanhydride werden vorteilhaft erhalten, wenn man einen auf einem Filterorgan angeordneten Kuchen eines unter Salzen organischer oder sauerstoffhaltiger anorganischer Säuren oder Alkoholaten ausgewählten ersten Reaktanden mit einer Lösung eines unter anorganischen oder organischen Säurehalogeniden und Alkylhalogeniden ausgewählten zweiten Reaktanden durchströmt, so dass das gebildete unlösliche Halogenidsalz auf dem Filterorgan zurückbleibt. Das Halogenidsalz kann so auf einfache Weise im Wesentlichen quantitativ abgetrennt werden.

Verfahren zur Herstellung von Ethern, Estern oder Säureanhydriden**Beschreibung**

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Ethern, Estern oder Säureanhydriden, bei dem man einen unter Salzen organischer oder sauerstoffhaltiger anorganischer Säuren oder Alkoholaten ausgewählten ersten Reaktanden mit einem unter 10 anorganischen oder organischen Säurehalogeniden und Alkylhalogeniden ausgewählten zweiten Reaktanden umsetzt. Es kann sich bei den Estern um solche organischer oder anorganischer Säuren, bei den Säureanhydriden um solche organischer Säuren, insbesondere Carbonsäureanhydride, oder gemischte Anhydride organischer und 15 sauerstoffhaltiger anorganischer Säuren handeln.

Ein derartiges Verfahren ist z. B. die Herstellung von Ethern oder Estern durch die Williamsonsche Synthese oder die Herstellung gemischter Säureanhydride durch Umsetzung eines Salzes einer 20 ersten Säure mit dem Halogenid einer zweiten Säure. Das bei diesen Synthesen als Koppelprodukt gebildete Halogenidsalz ist in vielen organischen Lösungsmitteln unlöslich.

Ein technisch bedeutsames Beispiel ist die Umsetzung von Natrium- 25 oder Ammoniumbenzoat mit Phosphor(III)chlorid zu Tribenzoylphosphit und Natrium- bzw. Ammoniumchlorid. Das Tribenzoylphosphit kann dann mit Triscyanomethylhexahydrotriazin umgesetzt und das Umsetzungsprodukt zu N-Phosphonomethylglycin hydrolysiert werden, welches unter dem Namen Glyphosate bekannt und ein in großen Um- 30 fang eingesetztes Totalherbizid ist. Für die angesprochene weitere Umsetzung des Tribenzoylphosphits ist die vorhergehende vollständige Abtrennung des gebildeten Natrium- oder Ammonium-chlorids zweckmäßig.

35 Bollmacher, H. und Satori, P. beschreiben in Chemiker-Zeitung 107 (1983) Nr. 4, S. 121-126 die Herstellung von Tribenzoylphosphit. Dabei wird Natriumbenzoat in wasserfreiem Ether suspendiert und mit Phosphor(III)chlorid versetzt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Hochvakuum abdestilliert und durch Behandeln mit Hexan 40 werden mitgebildete Nebenprodukte entfernt.

Zwar ist die Entfernung des unlöslichen Halogenidsalzes aus der Lösung des gewünschten Ethers, Esters oder Säurehalogenids durch Filtration möglich. Die Filtration bereitet jedoch vor allem im großtechnischen Maßstab Probleme. Bei Umsetzungen der beschriebenen Art, bei denen ein Reaktand ein unlöslicher Feststoff ist während der andere Reaktand gelöst in einer flüssigen Phase vorliegt, findet die chemische Reaktion an der Oberfläche oder in unmittelbarer Nähe zur Oberfläche des festen Reaktanden statt. Das unlösliche Reaktionsprodukt bildet sich an der Oberfläche des festen Reaktanden. Die Kontaktstellen zwischen dem vorgelegten festen Reaktanden und dem sich bildenden unlöslichen Reaktionsprodukt sind äußerst fragil. Außerdem nimmt das Volumen des festen Reaktanden im Verlauf der Reaktion stetig ab, so dass am Ende der Umsetzung lediglich ein loses Agglomerat des unlöslichen Reaktionsproduktes vorliegt. Vielfach bildet das an der Oberfläche des festen Reaktanden aufwachsende Reaktionsprodukt poröse Strukturen, deren mechanische Festigkeit gering ist. Bereits kleine mechanische Belastungen reichen aus, um das unlösliche Reaktionsprodukt von der Oberfläche des festen Reaktanden zu lösen bzw. das lose Agglomerat des unlöslichen Reaktionsprodukts zu zerstören. Intensives Rühren bei der Umsetzung führt zur Bildung sehr feiner und damit schlecht filtrierbarer Feststoffe. Diese Nachteile sind umso ausgeprägter, je größer die Ansatzgröße gewählt ist, da sich der Abrieb infolge der größeren Scherung am Rührer bei großen Ansätzen verstärkt.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein eingangs genanntes Verfahren anzugeben, bei dem das unlösliche Halogenidsalz auf einfache Weise im Wesentlichen quantitativ abgetrennt werden kann.

Die DE-A 31 29 379 offenbart eine Vorgehensweise zur weiteren Umsetzung eines ausgefällten Farbstoff oder Farbstoffzwischenprodukts. Das Vorprodukt wird abfiltriert und gewaschen; die Umsetzung zum Endprodukt erfolgt ohne Zwischenstufe in dem bei der Filtration gebildeten Festbett des Vorproduktes. Die Druckschrift befasst sich ausschließlich mit Farbstoffen bzw. Farbstoffzwischenprodukten. Probleme mit der Filtrierbarkeit des gebildeten unlöslichen Reaktionsproduktes sind nicht angesprochen.

Erfindungsgemäß wird die gestellte Aufgabe durch ein Verfahren gelöst, bei dem man einen auf einem Filterorgan angeordneten Kuchen des ersten Reaktanden mit einer Lösung des zweiten Reaktanden durchströmt, so dass das gebildete unlösliche Halogenidsalz auf dem Filterorgan zurückbleibt.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren verbleibt das bei der Umsetzung gebildete Halogenidsalz auf dem Filterorgan und wird somit keinen Scherkräften durch Rührer, Pumpen und dergleichen ausgesetzt. Die Bildung feiner Teilchen wird stark zurückgedrängt. Der gewünschte
5 Ether, Ester oder das Säureanhydrid werden als Filtrat in Form einer Lösung erhalten, aus der der Ether, Ester oder das Säureanhydrid gewünschtenfalls isoliert werden kann. Vorzugsweise setzt man jedoch die Lösung als solche in weiteren Umsetzungen ein.

10 Das Lösungsmittel, in dem der zweite Reaktand gelöst ist, wird so ausgewählt, dass es gegenüber den eingesetzten Reaktanden und Reaktionsprodukten inert ist und das bei der Umsetzung gebildete Halogenidsalz darin unlöslich ist. Für die Zwecke der vorliegenden Anmeldung bedeutet "unlöslich" eine Löslichkeit von weniger
15 als 1 g/100 ml bei Reaktionstemperatur.

Als Filterorgan eignen sich beispielsweise Bandfilter, Drehfilter, Filterpressen oder bevorzugt Saug-, Druck- oder Vakuumnutschen sowie Teller- oder Scheibenfilter.

20 Die Art des Durchströmens des Kuchens des ersten Reaktanden mit der Lösung des zweiten Reaktanden unterliegt keinen Einschränkungen. So kann man die Lösung schwallweise oder kontinuierlich auf den Kuchen aufbringen und durch die Wirkung der Schwerkraft ab-
25 laufen lassen, mittels Druck durch den Kuchen pressen oder durch Anlegen eines Vakuums an der abgewandten Seite des Filterorgans absaugen. Zweckmäßigerweise erfolgt die Aufgabe so, dass sich eine Flüssigkeitssäule über dem Kuchen bildet, um eine gleichmäßige Durchdringung des Kuchens zu erreichen. Alternativ kann man
30 den Kuchen von unten durch das Filterorgan mit der Lösung fluten und die Lösung anschließend über das Filterorgan wieder absaugen, wobei dieser Vorgang vorzugsweise ein- oder mehrfach wiederholt wird.

35 Die Reaktionstemperatur wird in Abhängigkeit von der Reaktivität der Reaktanden zweckmäßigerweise so gewählt, dass der zweite Reaktand und das Reaktionsprodukt im Lösungsmittel ausreichend löslich sind; sie ist nach oben durch den Siedepunkt des Lösungsmittels begrenzt. Die Reaktionstemperatur liegt im Allgemeinen unter
40 100 °C und beträgt vorzugsweise 0 bis 50 °C.

Geeignete Salze organischer oder sauerstoffhaltiger anorganischer Säuren sind die Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsalze aliphatischer, aromatischer oder heteroaromatischer Carbonsäuren oder
45 Sulfonsäuren. Hierzu zählen C₁-C₁₈-Alkancarbonsäuren, wie Ameisen- säure, Essigsäure oder Propionsäure, sowie ein- oder zweikernige aromatische Carbonsäuren mit gegebenenfalls ein oder zwei unter

Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefel ausgewählten Ringheteroatomen, die ein bis vier unabhängig unter C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Nitro oder Halogen ausgewählte Substituenten tragen können, wie Benzoësäure, Naphthoësäure oder Pyridincarbonsäure.

5

Geeignete Alkoholate sind die Alkali- oder Erdalkalisalze von Alkoholen oder Phenolen. Hierzu zählen geradkettige oder verzweigte C₁-C₁₈-Alkanole, wie Methanol oder Ethanol sowie ein- oder zweikernige aromatische Hydroxyverbindungen, die wie vorstehend substituiert sein können.

Unter den Alkalimetallsalzen sind im Allgemeinen die Natrium- und Kaliumsalze bevorzugt. Besonders bevorzugt sind auch die Ammoniumsalze, die sich von Ammoniak und Aminen ableiten können. Dazu zählen beispielsweise Tetra-C₁-C₁₈-Alkylammoniumsalze, wobei die Alkylreste gleiche oder verschiedene Bedeutung aufweisen können. Salze mit unsubstituierten Ammoniumionen eignen sich besonders.

Geeignete anorganische Säurehalogenide sind insbesondere Chloride wie beispielsweise Phosphor(III)chlorid, Phosphor(V)chlorid, Thionylchlorid oder Sulfurylchlorid. Geeignete organische Säurechloride sind aliphatische, aromatische oder heteroaromatische Säurehalogenide, insbesondere die -chloride. Hierzu zählen die Halogenide von C₁-C₁₈-Alkancarbon- und Sulfonsäuren, wie Acetylchlorid, Propionylchlorid oder Methansulfonsäurechlorid, sowie die Halogenide ein- oder zweikerniger aromatischer Carbonsäuren oder Sulfonsäuren, die wie vorstehend substituiert sein können, wie Benzoylchlorid, Benzolsulfonsäurechlorid oder p-Toluolsulfonsäurechlorid.

30

Geeignete Alkylhalogenide sind primäre, sekundäre oder tertiäre Alkylchloride, -bromide oder -iodide. Hierzu zählen geradkettige oder verzweigte C₁-C₁₈-Alkylhalogenide wie Methylchlorid, Ethylchlorid oder tert-Butylchlorid.

35

Geeignete Lösungsmittel sind aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Hexan, Heptan, Octan, iso-Octan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Benzol, Alkylbenzole mit bis zu drei C₁-C₄-Alkylresten am aromatischen Kern, wie Toluol, o-, m- und p-Xylool und deren Gemische; halogenierte Kohlenwasserstoffe, insbesondere chlorierte Kohlenwasserstoffe, wie Dichlormethan, Trichlormethan, 1,2-Dichlorethan, 1,1,2-Trichlorethan, Chlorbenzol, Perchlorethylen, 1,2-Dichlorpropan; fluorierte Kohlenwasserstoffe, wie Fluorbenzol oder Fluoralkyl-substituierte Benzole; Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Dioxan, Tetrahydrofuran, Dimethoxyethan, Diethylenglycoldimethylether; Ketone, wie Aceton,

Cyclohexanon, Methylisobutylketon; oder Estern, wie Ethylacetat; organische Nitroverbindungen, wie Nitromethan oder Nitrobenzol.

Das Lösungsmittel kommt vorzugsweise in im Wesentlichen wasserfreier Form zum Einsatz, d. h. der Wassergehalt des Suspensionsmediums beträgt vorzugsweise weniger als 0,5 Gew.-%, insbesondere weniger als 0,1 Gew.-%.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat sich besonders zur Herstellung von Tribenzoylphosphit bewährt, wobei man als ersten Reaktanden ein Alkalimetallsalz oder das Ammoniumsalz der Benzoësäure und als zweiten Reaktanden Phosphor(III)chlorid verwendet. Ein geeignetes Lösungsmittel für diese Umsetzung ist 1,2-Dichlorethan.

Mit Vorteil erhält man den Kuchen des ersten Reaktanden, indem man den ersten Reaktanden aus einer Reaktionslösung ausfällt und die erhaltene Suspension über das Filterorgan abfiltriert und gegebenenfalls ein- oder mehrfach wäscht, z. B. durch Durchströmen mit einer geeigneten Waschflüssigkeit. So kann man beispielsweise Ammoniumbenzoat ausfällen, indem man eine Lösung von Benzoësäure in z. B. 1,2-Dichlorethan mit gasförmigem Ammoniak behandelt. Die Ammoniumbenzoat-Suspension wird über das Filterorgan abfiltriert und der Ammoniumbenzoat-Filterkuchen dann erfindungsgemäß mit einer Lösung des zweiten Reaktanden, z. B. einer Lösung von Phosphor(III)-chlorid in 1,2-Dichlorethan durchströmt.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher veranschaulicht.

30 Beispiele:

Beispiel 1

In ein Glasdruckrohr mit Fritte von etwa 50 cm Länge und 5,0 cm Durchmesser wurden 389 g (2,80 Mol) Ammoniumbenzoat (Fa. Fluka) bis zu einer Höhe von 31 cm eingefüllt. Aus einer mit dem Druckrohr verbundenen Vorlage wurden mit einer Pumpe 1423 g 1,2-Dichlorethan (DCE) im Kreis über das Ammoniumbenzoat Festbett gepumpt. Der Fluss durch das Festbett betrug 350 ml min⁻¹ bei einem Druckabfall von 80 mbar. Das Flüssigkeitsvolumen von Rohrleitungen und Festbett war 300 ml. In die Vorlage wurden innerhalb von 30 Minuten 124,2 g (0,90 Mol) PCl₃ getropft. Der Zulauf zum Druckrohr wurde auf etwa 10 °C gekühlt, so dass die Temperaturen im Rohr nicht über 30 bis 35 °C stiegen. Nach Ende der PCl₃-Zugabe wurde weitere 30 Minuten umgewälzt. Analyse: Benzoësäuregehalt im Filtrat 18,6 %; Filterwiderstand des Ammoniumbenzoats zu Beginn

der Reaktion $1,1 * 10^{10}$ mPa·s·m $^{-2}$; Filterwiderstand des Ammoniumchlorids nach Reaktionsende $5,0 * 10^{10}$ mPa·s·m $^{-2}$.

Beispiel 2

5

In ein Glasdruckrohr mit Fritte von etwa 10 cm Länge und 5,0 cm Durchmesser wurden 25,8 g (0,19 Mol) Ammoniumbenzoat hergestellt durch Umsetzung einer Lösung von Benzoesäure in DCE mit gasförmigem NH₃ anfiltriert. Aus einer mit dem Druckrohr verbundenen Vorlage wurden mit einer Pumpe 406 g 1,2-Dichlorethan (DCE) im Kreis über das Ammoniumbenzoat Festbett gepumpt. Der Fluss durch das Festbett betrug 50 ml min $^{-1}$. In die Vorlage wurden innerhalb von 20 Minuten 8,2 g (0,06 Mol) PCl₃ getropft. Die Temperatur der Lösung wurde zwischen 25 bis 30 °C gehalten. Nach Ende der PCl₃-Zugabe wurde weitere 38 Minuten umgewälzt. Analyse: Benzoesäuregehalt im Filtrat 3,11 %; Filterwiderstand des Ammoniumchlorids nach Reaktionsende $2,2 * 10^{13}$ mPa·s·m $^{-2}$.

Beispiel 3

20

In ein Glasdruckrohr mit Fritte von etwa 10 cm Länge und 5,0 cm Durchmesser wurden 56,0 g (0,40 Mol) Ammoniumbenzoat (Fa. Fluka) bis zu einer Höhe von etwa 5,5 cm eingefüllt. Aus einer mit dem Druckrohr verbundenen Vorlage wurden mit einer Pumpe 406 g 1,2-Dichlorethan (DCE) im Kreis über das Ammoniumbenzoat Festbett gepumpt. Der Fluss durch das Festbett betrug 170 ml min $^{-1}$. In die Vorlage wurden innerhalb von 10 Minuten 17,8 g (0,13 Mol) PCl₃ getropft. Die Temperatur der Lösung wurde zwischen 25 bis 30 °C gehalten. Nach Ende der PCl₃-Zugabe wurde weitere 30 Minuten umgewälzt. Analyse: Benzoesäuregehalt im Filtrat 10,04 %; Filterwiderstand des Ammoniumchlorids nach Reaktionsende $3,0 * 10^{11}$ mPa·s·m $^{-2}$.

35

119/119/sg

40

45

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Ethern, Estern oder Säureanhydriden, bei dem man einen auf einem Filterorgan angeordneten Kuchen eines unter Salzen organischer oder sauerstoffhaltiger anorganischer Säuren oder Alkoholaten ausgewählten ersten Reaktanden mit einer Lösung eines unter anorganischen oder organischen Säurehalogeniden und Alkylhalogeniden ausgewählten zweiten Reaktanden durchströmt, so dass das gebildete unlösliche Halogenidsalz auf dem Filterorgan zurückbleibt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem der zweite Reaktand in einem unter Kohlenwasserstoffen, halogenierten Kohlenwasserstoffen, Ethern, Ketonen oder Estern ausgewählten Lösungsmittel gelöst ist.
3. Verfahren nach Anspruch 2, bei dem das Lösungsmittel ausgewählt ist unter 1,2-Dichlorethan, 1,2-Dichlorpropan und Mischungen davon.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, bei dem man als ersten Reaktanden ein Alkalimetallsalz oder das Ammoniumsalz der Benzoesäure und als zweiten Reaktanden Phosphor(III)chlorid verwendet.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem man den Kuchen des ersten Reaktanden erhält, indem man den ersten Reaktanden aus einer Reaktionslösung ausfällt und die erhaltene Suspension über das Filterorgan abfiltriert.

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/EP 03/03867

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C07C45/79 C07F9/141 B01J8/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHEDMinimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 7 C07C C07F B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	WO 03 020411 A (MUNZINGER MANFRED ; BASF AG (DE); FRANKE DIRK (DE); KLOPP INGO (DE)) 13 March 2003 (2003-03-13) examples 1-3 ----	1-5
P, A	EP 1 240 173 B (BASF AG) 18 September 2002 (2002-09-18) example 10 -----	1-5



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 September 2003

Date of mailing of the international search report

29/09/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kleidernigg, O

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/EP 03/03867

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
WO 03020411	A	13-03-2003	DE WO	10142284 A1 03020411 A1		20-03-2003 13-03-2003
EP 1240173	B	18-09-2002	AT AU BR CA CN DE WO EP JP NZ US	240337 T 5787301 A 0016668 A 2395420 A1 1390226 T 50002226 D1 0147938 A1 1240173 A1 2003519155 T 519593 A 2003004370 A1		15-05-2003 09-07-2001 08-10-2002 05-07-2001 08-01-2003 18-06-2003 05-07-2001 18-09-2002 17-06-2003 30-05-2003 02-01-2003

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

PCT/EP 03/03867

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 C07C45/79 C07F9/141 B01J8/20

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 7 C07C C07F B01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,A	WO 03 020411 A (MUNZINGER MANFRED ; BASF AG (DE); FRANKE DIRK (DE); KLOPP INGO (DE)) 13. März 2003 (2003-03-13) Beispiele 1-3 ----	1-5
P,A	EP 1 240 173 B (BASF AG) 18. September 2002 (2002-09-18) Beispiel 10 -----	1-5

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

& Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 22. September 2003	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 29/09/2003
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Kleidernigg, O

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

PCT/EP 03/03867

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 03020411	A	13-03-2003	DE WO	10142284 A1 03020411 A1		20-03-2003 13-03-2003
EP 1240173	B	18-09-2002	AT AU BR CA CN DE WO EP JP NZ US	240337 T 5787301 A 0016668 A 2395420 A1 1390226 T 50002226 D1 0147938 A1 1240173 A1 2003519155 T 519593 A 2003004370 A1		15-05-2003 09-07-2001 08-10-2002 05-07-2001 08-01-2003 18-06-2003 05-07-2001 18-09-2002 17-06-2003 30-05-2003 02-01-2003

Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference M/43051-PCT	FOR FURTHER ACTION	SeeNotificationofTransmittalofInternational Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)
International application No. PCT/EP03/03867	International filing date (day/month/year) 14 April 2003 (14.04.03)	Priority date (day/month/year) 15 April 2002 (15.04.02)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C07C 45/79		
Applicant BASF AKTIENGESELLSCHAFT		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of <u>2</u> sheets, including this cover sheet.
<input type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT). These annexes consist of a total of _____ sheets.
3. This report contains indications relating to the following items:
I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report
II <input type="checkbox"/> Priority
III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention
V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited
VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application
VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 14 November 2003 (14.11.03)	Date of completion of this report 01 December 2003 (01.12.2003)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

**INTERNATIONAL PRELIMINARY
EXAMINATION REPORT**

International application No. PCT/EP03/03867

I. Basis of the report

The basis of international preliminary examination report is the application as originally filed.

V. Reasoned statement under Rule 66.2(a)(ii) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability

In light of the documents cited in the international search report, it is considered that the invention as defined in the claims meets the criteria mentioned in Article 33(1) PCT, i.e. it appears to be novel and to involve an inventive step.

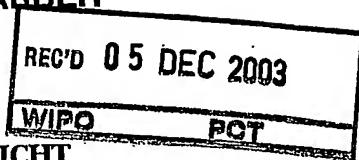
**VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS**

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

(Rationalisierter Bericht gemäß Beschuß des Präsidenten des EPA veröffentlicht im ABl 11/2001)



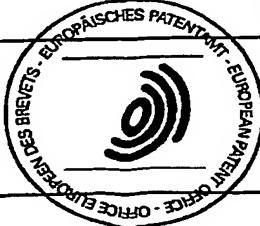
Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts M/43051-PCT	WEITERES VORGEHEN	siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)
Internationales Aktenzeichen PCT/ EP 03/ 03867	Internationales Anmeldeatum (Tag/Monat/Jahr) 14/04/2003	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 15/04/2002
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C07C45/79		
Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT		

1. Der internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
2. Dieser **BERICHT** umfaßt insgesamt 2 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.

Außerdem liegen dem Bericht **ANLAGEN** bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsvorschriften zum PCT)

Diese Anlagen umfassen insgesamt _____ Blätter.
3. Dieser Bericht enthält Angaben und die entsprechenden Seiten zu folgenden Punkten:
 - I Grundlage des Berichts
 - II Priorität
 - III Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erforderliche Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
 - IV Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
 - V Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erforderlichen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
 - VI Bestimmte angeführte Unterlagen
 - VII Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
 - VIII Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 14/11/2003	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 01/12/2003
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. (+49-89) 2399-0, Tx: 523656 epmu d Fax: (+49-89) 2399-4465	Bevollmächtigter Bediensteter JONES M H Tel. (+49-89) 2399 2828



I. Grundlage des Berichts

Grundlage dieses Berichtes sind die Anmeldungsunterlagen in der ursprünglich eingereichten Fassung.

V. Begründete Feststellung nach Regel 66.2(a)(ii) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit

In Anbetracht der im internationalen Recherchenbericht angeführten Unterlagen wird festgestellt, daß die Erfindung, wie sie in den Ansprüchen gekennzeichnet ist, die in Artikel 33(1) PCT aufgeführten Kriterien erfüllt, d.h. als neu, als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend und als gewerblich anwendbar anzusehen ist.